



TITLE:

# Mechanism of ceramic deposition by aerosol deposition method( Abstract\_要旨)

AUTHOR(S):

Naoe, Kazuaki

---

CITATION:

Naoe, Kazuaki. Mechanism of ceramic deposition by aerosol deposition method. 京都大学, 2015, 博士(工学)

ISSUE DATE:

2015-09-24

URL:

<https://doi.org/10.14989/doctor.k19307>

RIGHT:

京都大学	博士（工学）	氏名	直 江 和 明
論文題目	Mechanism of ceramic deposition by aerosol deposition method (エアロゾルデポジション法によるセラミック成膜メカニズム)		
<p>（論文内容の要旨）</p> <p>本論文は、エアロゾルデポジション(AD)法によるセラミック成膜メカニズムについて、膜の微細組織を観察・分析すること、また各プロセス条件が成膜効率に与える影響を系統的に評価することにより論じた結果をまとめたものであって、6章から構成されている。</p> <p>第1章は序論である。AD法に関する従来の研究報告をまとめている。AD法の課題として、その成膜メカニズムが解明されていないこと、具体的には、セラミック粒子/金属基板間の結合メカニズム、及びセラミック粒子同士の結合メカニズムの理解が不十分であることを指摘している。また、成膜メカニズムを解明することは、AD法の産業利用において必須となる成膜コストの低減に寄与できることを指摘している。</p> <p>第2章では、セラミック膜/金属基板界面の微細構造観察、結合状態分析により、その結合メカニズムを考察している。Cu基板上にAD法でAl<sub>2</sub>O<sub>3</sub>膜を形成し、Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub>/Cu界面を透過型電子顕微鏡、電子線回折、電子エネルギー損失分光法(EELS)などにより評価している。Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub>/Cu界面に反応層はなく、Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub>膜はCu接触面までα-Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub>の結晶構造を維持していることを明らかにしている。また、O-K吸収端近傍のEELSスペクトルにおけるプレピークの存在を確認している。このプレピークはCuとAl<sub>2</sub>O<sub>3</sub>中のOの相互作用に由来するエネルギー損失を反映している可能性があることを指摘している。セラミック膜と金属基板の結合メカニズムとして、従来提唱されていアンカー効果以外に、Cu-Oの相互作用に由来するイオン結合や共有結合も存在することを示唆している。</p> <p>第3章では、原料セラミック粒子の製法の違いと成膜効率の関係を評価することにより、セラミック粒子間の結合メカニズムを考察している。原料Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub>粒子として、Al(OH)<sub>3</sub>の焼成により得られる焼成粒子、及び気相を介して粒子成長させるCVD粒子の2種を用意し、成膜効率を比較している。粒径分布の違いによらず、焼成粒子はCVD粒子に比べ成膜効率が約6～8倍高く、膜成長が可能であることを明らかにしている。また、粒子圧縮破壊試験により、粒子の変形に要するエネルギー(粒子変形エネルギー)を定量化し、焼成粒子とCVD粒子で比較している。その結果、焼成粒子の方がCVD粒子に比べ、粒子変形エネルギーが低く、粒子衝突時の運動エネルギーで変形が可能であることを見出している。これらの結果から、セラミック粒子間の結合メカニズムとして、基板衝突時の粒子変形に伴い形成される活性面を介した結合を推定している。</p> <p>第4章では、原料粒子の衝突速度と成膜効率の関係を評価することにより、セラミック粒子間の結合メカニズムを考察している。粒子衝突速度を増加させるため、AD法で従来から使用されている先細ノズルだけでなく、キャリアガスを音速以上に加速させるラバールノズルも開発し、成膜評価に使用している。約200m/s以下の粒子衝突速度では、粒子衝突速度を増加させることで、セラミック粒子間の結合が促進され、成</p>			

京都大学	博士（工学）	氏名	直 江 和 明
<p>膜効率が增加するものの、約 200m/s を超える過剰な粒子衝突速度では、膜のエロージョンが生じ、成膜効率が低下することを明らかにしている。</p> <p>第 5 章では、成膜中の基板温度と成膜効率の関係を評価することにより、セラミック粒子間の結合メカニズムを考察している。約 80 °C の基板加熱で、セラミック粒子間の結合が促進され、成膜効率が約 2 倍に増加することを明らかにしている。これは、基板加熱により成膜を阻害する物質が除去されたためと推定し、2 次イオン質量分析法 (SIMS)、膜の体積抵抗率測定、昇温脱離ガス分析法 (TDS) により、基板加熱が成膜に与える影響を詳細に評価している。SIMS により含有 H 量を比較した結果、AD 法で形成した <math>\text{Al}_2\text{O}_3</math> 膜の含有 H 量は <math>\text{Al}_2\text{O}_3</math> 焼結体の含有 H 量より 2 桁多いこと、及び成膜中の基板加熱により <math>\text{Al}_2\text{O}_3</math> 膜の含有 H 量が減少することを明らかにしている。また、成膜中の基板加熱により <math>\text{Al}_2\text{O}_3</math> 膜の体積抵抗率が増加することから、<math>\text{Al}_2\text{O}_3</math> 膜には不純物として <math>\text{H}_2\text{O}</math> が混入していることを見出している。TDS により原料 <math>\text{Al}_2\text{O}_3</math> 粒子表面には <math>\text{H}_2\text{O}</math> が残存していることを確認したため、AD 法では、原料粒子表面に残存した <math>\text{H}_2\text{O}</math> が膜に混入し、成膜効率を低下させ得ると結論している。一連の結果より、基板衝突時の粒子変形に伴い形成される活性面は、膜に混入した <math>\text{H}_2\text{O}</math> により不活性化されると推定している。</p> <p>第 6 章は結論であり、本論文で得られた成果を要約し、結論を導いている。</p>			

## (論文審査の結果の要旨)

本論文は、エアロゾルデポジション(AD)法によるセラミック成膜メカニズムについて、膜の微細組織を観察・分析すること、また各プロセス条件が成膜効率に与える影響を系統的に評価することにより論じた結果をまとめたものである。主たる成果は以下の通りである。

1. AD法で形成した $\text{Al}_2\text{O}_3$ 膜とCu基板界面に反応層はなく、 $\text{Al}_2\text{O}_3$ 膜はCu接触面まで $\alpha\text{-Al}_2\text{O}_3$ の結晶構造を維持していることを明らかにしている。 $\text{Al}_2\text{O}_3/\text{Cu}$ 界面のEELSスペクトルから、Cuと $\text{Al}_2\text{O}_3$ 中の化学結合の存在を指摘している。そしてセラミック膜と金属基板の結合メカニズムとして、従来提唱されていたアンカー効果以外に、Cu-Oの相互作用に由来するイオン結合や共有結合も存在することを示唆している。
2. 原料 $\text{Al}_2\text{O}_3$ 粒子として焼成粒子を用いた場合、CVD粒子を用いた場合に比べ成膜効率が約6～8倍高く、膜成長が可能であることを明らかにしている。粒子圧縮破壊試験により、粒子の変形に要するエネルギーを定量化することで、焼成粒子は粒子衝突時の運動エネルギーで変形が可能であることを見出している。これらの結果から、セラミック粒子間の結合メカニズムとして、基板衝突時の粒子変形に伴い形成される活性面を介した結合を推定している。
3. 約80℃の基板加熱で、セラミック粒子間の結合が促進され、成膜効率が約2倍に増加することを明らかにしている。AD法では、原料粒子表面に残存した $\text{H}_2\text{O}$ が膜に混入し、成膜効率を低下させ得ると結論している。一連の結果より、基板衝突時の粒子変形に伴い形成される活性面は、膜に混入した $\text{H}_2\text{O}$ により不活性化されると推定している。

以上、本論文はAD法によるセラミック成膜メカニズムについて重要な知見をまとめたものであり、学術上、實際上寄与するところが少なくない。よって、本論文は博士(工学)の学位論文として価値あるものと認める。また、平成27年8月21日に論文内容とそれに関連した事項について試問を行い、申請者が博士後期課程学位取得基準を満たしていることを確認し、合格と認めた。